

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

11 N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 641 477

21 N° d'enregistrement national : 89 00303

51 Int Cl<sup>5</sup> : B 01 J 27/02, 21/04, 23/74; C 07 C 2/08,  
11/107.

12

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 10 janvier 1989.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : BOPI « Brevets » n° 28 du 13 juillet 1990.

60 Références à d'autres documents nationaux appa-  
rentés :

71 Demandeur(s) : INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE. —  
FR.

72 Inventeur(s) : Yves Chauvin ; Dominique Commereuc ;  
François Hugues ; Lucien Saussine.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire(s) :

54 Procédé de préparation et utilisation en dimérisation des oléfines d'un catalyseur renfermant du nickel, du soufre et  
de l'alumine.

57 On décrit un procédé de préparation d'un catalyseur de  
dimérisation des oléfines renfermant du nickel, du soufre et de  
l'alumine, ledit procédé comprenant les étapes successives  
suivantes :

a) on met en contact de l'alumine avec du sulfate de nickel  
en solution, le pH de la solution de sulfate de nickel étant  
compris entre 7 et 11, de préférence entre 8 et 10;

b) on élimine le solvant de l'alumine qui a absorbé des ions  
sulfate et nickel; et

c) on chauffe cette alumine entre 300 et 800 °C en atmos-  
phère non réductrice.

FR 2 641 477 - A1

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

BEST AVAILABLE COPY

L'objet de la présente invention est un procédé de préparation d'un catalyseur renfermant du nickel, du soufre et de l'alumine, de sélectivité améliorée, et son utilisation en dimérisation des oléfines.

5

La dimérisation et l'oligomérisation des oléfines légères à l'aide de catalyseurs consistant en divers composés du nickel déposés sur des supports minéraux sont bien connues. En particulier le brevet US 2,794,842 décrit la polymérisation de l'éthylène en présence de sulfate de nickel déposé sur silice-alumine. Le brevet US 3,959,400

10 décrit un procédé de dimérisation du propylène à l'aide d'un catalyseur composé de sulfate de nickel déposé sur alumine ; le nickel et le soufre sont introduits en proportions équimoléculaires ( $S/Ni=1$ ) et demeurent en ces mêmes proportions dans le catalyseur final.

15

Si de tels catalyseurs ont une activité relativement élevée, ils présentent néanmoins l'inconvénient d'être peu sélectifs en dimères, en particulier à conversion élevée où le taux de trimères et de tétramères peut représenter plus de 30 % des produits.

20

Ceci est particulièrement désavantageux quand ce sont les dimères qui sont recherchés, notamment dans le cas de la dimérisation du propylène pour l'obtention d'essence, l'indice d'octane de cette essence étant d'autant plus médiocre que la teneur en trimères et tétramères est

25 plus élevée.

Selon la présente invention on obtient une composition catalytique améliorée en opérant selon les étapes successives suivantes :

- 30 a) on met en contact de l'alumine avec du sulfate de nickel en solution, le pH de la solution de sulfate de nickel (avant son contact avec l'alumine) étant compris entre 7 et 11, de préférence entre 8 et 10 (étape d'imprégnation),

b) on élimine le solvant (en général de l'eau) de l'alumine qui a absorbé des ions sulfate et nickel (étape de séchage), et

5 c) on chauffe cette alumine entre 300 et 800°C en atmosphère non réductrice (étape de calcination).

L'oléfine employée dans la réaction de dimérisation peut être l'éthylène, le propylène ou l'un des isomères des butènes. Cette oléfine peut être mise en oeuvre à l'état pur ou en mélange avec un ou  
10 plusieurs composés ne réagissant pas sur le catalyseur dans les conditions utilisées, tels que les hydrocarbures saturés cycliques ou acycliques, en particulier ceux ayant de 2 à 10 atomes de carbone. La concentration de l'oléfine dans le mélange peut être de 5 à 100 %, de préférence de 10 à 50 % en poids. On préfère utiliser une charge  
15 sensiblement exempte d'eau, ce qui peut être réalisé par exemple en séchant la charge au préalable sur tamis moléculaire 3 A : une teneur pondérale en eau inférieure à 100ppm, et plus particulièrement inférieure à 10ppm, est préférée.

20 La réaction de dimérisation est de préférence effectuée en continu, le catalyseur étant disposé en lit fixe dans un tube et étant traversé par le mélange réactionnel. La pression est maintenue de telle façon que le mélange réactionnel soit à l'état liquide ; cette pression dépend donc de la température de réaction, de l'oléfine employée et de  
25 sa concentration dans le mélange. La vitesse volumique horaire est habituellement choisie entre 0,1 et 10h<sup>-1</sup>, selon les conversions désirées, pour un volume de catalyseur égal à l'unité. La température est utilement choisie entre 10 et 150°C ; il est préférable de la maintenir entre 30 et 60°C.

30 L'étape a) du procédé selon l'invention consiste à imprégner de l'alumine (préalablement séchée) avec une solution d'imprégnation formée par une solution de sulfate de nickel, généralement aqueuse, dont le pH est compris entre 7 et 11, de préférence entre 8 et 10.

Cette imprégnation peut éventuellement être effectuée en utilisant un volume de liquide au maximum égal au volume poreux de l'alumine (imprégnation dite "à sec") ou en utilisant un excès de solution.

- 5 Un ajustement du pH de la solution d'imprégnation peut être réalisé par ajout d'une base n'interférant pas avec le catalyseur lors de sa préparation ou de sa mise en oeuvre dans la réaction d'isomérisation ; on utilisera avantageusement l'hydroxyde d'ammonium comme base.
- 10 Après la phase d'imprégnation, le solide obtenu à l'étape a) est séché et calciné. Le séchage (étape b) du procédé selon l'invention) peut être effectué par exemple par passage d'un courant d'air sec, dont la teneur pondérale en eau est de préférence inférieure à 100ppm, à travers le solide à 100-150°C pendant 0,5 à 6 heures. La calcination
- 15 (étape c) du procédé selon l'invention) est réalisée par chauffage en atmosphère non réductrice, à des températures comprises entre 300 et 800°C, de préférence entre 400 et 500°C, pour une durée comprise par exemple entre 0,5 et 12 heures. L'atmosphère non réductrice dans
- 20 (l'étape c)) est généralement à base d'un courant d'un gaz contenant de l'oxygène moléculaire (par exemple de l'air sec), dont la teneur en eau est avantageusement inférieure à 100 ppm en poids. Après calcination, le catalyseur est utilisable pour effectuer la réaction de dimérisation.
- 25 L'alumine est habituellement une alumine gamma ou  $\delta$ . L'alumine présente avantageusement une surface spécifique d'au moins  $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et un volume poreux d'au moins  $0,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . On peut par exemple l'utiliser sous forme de billes ou d'extrudés.
- 30 Le catalyseur préparé selon le procédé de l'invention possède (avant d'être utilisé dans la réaction de dimérisation) une teneur pondérale en nickel comprise en général entre 0,5 et 6 %, de préférence entre 0,7 et 3 % et, de manière encore plus préférée, entre 1,0 et 2,0 % ; sa teneur pondérale en soufre est habituellement comprise entre 0,2 et
- 35 3 %, de préférence entre 0,4 et 1,5 % et, de manière encore plus préférée, entre 0,5 et 1 %.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLE 1

5

40 g d'alumine (de surface spécifique  $238 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et de volume poreux  $0,52 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ), sous forme de billes de diamètre 0,2-0,4mm, préalablement calcinée sous air sec à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3 heures est ensuite imprégnée à sec avec 20 ml d'une solution aqueuse contenant 2,7g de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ , solution dont le pH est ajusté à 9 par ajout d'hydroxyde d'ammonium. Après séchage sous air à  $150^\circ\text{C}$  pendant 2 heures, le solide est calciné sous air sec à  $500^\circ\text{C}$  pendant 3 heures. L'analyse du solide par fluorescence X à ce stade indique qu'il contient 1,40 % en poids de nickel et 0,76% en poids de soufre. Le solide est placé dans un tube en acier inoxydable servant de réacteur. Une solution, maintenue sous une pression de 4 bars et contenant 10 % en poids de propylène dans le n-heptane, est envoyée à travers le lit de catalyseur maintenu à  $40^\circ\text{C}$ , avec une vitesse volumique horaire de  $0,80 \text{ h}^{-1}$ . A la sortie du réacteur, l'effluent est analysé par chromatographie en phase vapeur ; l'analyse indique que la conversion du propylène est de 96,9 % et la sélectivité en hexènes de 81 %.

15

20

EXEMPLE 2 (comparatif)

40 g d'alumine, identique à celle de l'exemple 1, est imprégnée à sec avec 20ml d'une solution aqueuse contenant 7,4 g de  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Le solide est séché, calciné, analysé. Il contient alors 3,84 % en poids de nickel et 2,10 % en poids de soufre. Le catalyseur obtenu est soumis à un test de dimérisation du propylène dans les mêmes conditions que dans l'exemple 1, avec une vitesse volumique horaire de  $0,79 \text{ h}^{-1}$ . La conversion du propylène est de 97,0 %, mais la sélectivité en hexènes de seulement 66 %.

25

30

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un catalyseur renfermant du nickel, du soufre et de l'alumine caractérisé en ce qu'il comprend les étapes successives suivantes :
  - 5       a) on met en contact de l'alumine avec du sulfate de nickel en solution, le pH de la solution de sulfate de nickel étant compris en 7 et 11,
  - 10       b) on élimine le solvant de l'alumine qui a absorbé des ions sulfate et nickel, et
  - c) on chauffe cette alumine entre 300 et 800°C en atmosphère non-réductrice.
- 15       2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que dans l'étape a) le pH de la solution de sulfate de nickel est compris entre 9 et 10.
- 20       3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2 dans lequel le solvant de la solution de sulfate de nickel est de l'eau.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3 dans lequel l'atmosphère non réductrice dans l'étape c) est à base d'un courant d'un gaz contenant de l'oxygène moléculaire.
- 25       5. Procédé selon l'une de revendications 1 à 4 caractérisé en ce que le pH de la solution de sulfate de nickel est ajusté par ajout d'hydroxyde d'ammonium.

6. Catalyseur préparé selon l'une des revendications 1 à 5 dont les teneurs pondérales en nickel et en soufre sont comprises respectivement entre 0,5 et 6 % et entre 0,2 et 3 %.
- 5 7. Catalyseur préparé selon l'une des revendications 1 à 5 dont les teneurs pondérales en nickel et en soufre sont comprises respectivement entre 0,7 et 3 % et entre 0,4 et 1,5 %.
- 10 8. Procédé de dimérisation d'au moins une oléfine en présence d'au moins un catalyseur préparé selon l'une des revendications 1 à 5.
9. Procédé de dimérisation d'au moins une oléfine en présence d'au moins un catalyseur selon l'une des revendications 6 à 7.
- 15 10. Procédé selon l'une des revendications 8 et 9 dans lequel l'oléfine est le propylène.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**